

光度滴定法判断 COD 的滴定终点

郭少为, 方佩佩, 尤艳红, 符聪雨

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 提出了判断化学需氧量(COD)滴定终点的新方法——光度滴定法, 分析比较了光度滴定法和现有国标法的区别。试验结果表明: 滴定终点红褐色溶液最佳吸收可见光波长是 510 nm; 滴定反应速度不影响光度滴定终点的确定; 光度滴定曲线能够较好地确定滴定终点; 实际水样测定中, 国标法和光度滴定法的滴定终点判断误差分别为 1.12% 和 0.84%; 光度滴定法的相对标准偏差小于 1.20%, 与国标法相比无显著性差异。光度滴定法以光学的角度判断 COD 的滴定终点, 避免了国标法的视觉判断误差, 为未来检测仪器的全自动化提供了新思路。

关键词: 光度滴定法; 国标法; 滴定终点; COD

中图分类号: X 832 **文献标志码:** A

Spectrophotometric Titration Determination of the Titration Endpoint of COD

GUO Shaowei, FANG Peipei, YOU Yanhong, FU Congyu

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A new method called as spectrophotometric titration was proposed to determine the titration endpoint of chemical oxygen demand (COD). The differences between the methods of spectrophotometric titration and national standard were analyzed. The experimental results show that the visible wavelength which can be optimally absorbed by the red-brown solution at the titration endpoint is 510 nm. The reaction rate of titration does not affect the determination of the spectrophotometric titration endpoint. The spectrophotometric titration curve can finely determine the titration endpoint. The determination errors of the titration endpoint by the two methods applied in practical samples are 1.12% and 0.84% respectively. The relative standard deviation of the spectrophotometric titration method is less than 1.20%, which is of no significant difference compared to the national standard method. The spectrophotometric titration method can determine the titration endpoint from an optical angle. It avoids the visual error by the national standard method, and provides new ideas for developing the full automation of detection instruments in the future.

Keywords: spectrophotometric titration; national standard method; titration endpoint; COD

随着经济的快速发展,水环境日趋恶化,因此,对于水环境的监测刻不容缓。化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)是水质污染的一项重要指标,是检验污水达标排放的重要依据^[1]。

目前,最常用的测定 COD 浓度的方法为重铬酸盐法(GB/T 11914—1989)。其原理是:在强酸环境下,以重铬酸钾为强氧化剂,以硫酸银-硫酸为催化剂,将水样在加热器上经高温沸腾回流 2 h,消解氧化水样中的 COD,加入试亚铁灵指示剂,再用硫酸亚铁铵滴定水样中多余的重铬酸钾,由消耗的硫酸亚铁铵的量计算推出 COD 浓度^[2]。其中,加入指示剂判断滴定终点是人为的视觉判断过程,由于肉眼判断颜色变化有一定的延时性,在终点判断上会存在误差。此外,该方法操作时间长,步骤繁琐,随机误差较大,并且与有毒有害试剂接触易造成人员伤害。针对以上问题,本文提出了一种新的判断滴定终点的方法——光度滴定法。

光度滴定法判断终点的原理:滴定过程中由于待测液颜色的变化,引起光度计测得的吸光度变化,从而可以做出光度法的滴定曲线,由曲线上的吸光度突变点得出滴定终点。在滴定过程中,吸光度的变化遵循朗伯比尔定律^[3]。现有的分光光度法^[4-6]多数指密闭消解法,用分光光度计直接测量消解液的吸光度,与标准溶液对比计算出 COD 浓度^[7-8],没有滴定步骤,比较适合快速测量。但由于实际水样成分复杂,试验证明密闭消解不如重铬酸盐法充分,而且使用分光光度法的测量误差较大。而本试验的消解与重铬酸盐法相同,改变滴定终点的判断方式,以光度滴定法代替视觉判断,可以提高测量结果的准确度和精密度。用精确的光学仪器代替人工判断滴定终点,既避免了人眼判断的误差,又保护了试验人员的安全。

1 试验部分

1.1 仪器设备

试验仪器包括:立式万用电炉(上海慧泰仪器制造有限公司);全玻璃回流装置,带有 24 号标准磨口 250 mL 的锥形瓶;OL201COD 消解器(上海昂林科学仪器股份有限公司);可见分光光度计(上海现科分光仪器有限公司, Model 722);

JJ224BC 型电子天平(常熟市双杰测试仪器厂);25 mL 或 50 mL 的酸式滴定管。

1.2 主要试剂及配置

试剂包括:硫酸银(分析纯);硫酸汞(优级纯);硫酸(分析纯, $\rho=1.84\text{ g/mL}$);试亚铁灵(优级纯);硫酸银-硫酸试剂;0.25 mol/L 的重铬酸钾标准溶液;0.10 mol/L 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液;邻苯二甲酸氢钾标准溶液,其配置以及标定均与国标法相同。

环境标准样品的配置:用干燥洁净的移液管从环境标准样品的安瓿中准确量取 20 mL,倒至 250 mL 的容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线,混匀使用,此时 COD 浓度为 302 mg/L(扩展不确定度为 ± 8)。

1.3 水样的采集地点

地表水:采自上海南翔的蕰藻浜;

工业废水:采自辽宁盘锦某污水处理厂;

生活污水:采自上海市嘉定区某排污渠。

所有水样采集完立即带回试验室进行分析。

1.4 光度滴定步骤

每滴加一定量的滴定剂,就在光度计上测量其对应的吸光度,当超过等当点时,再滴加 6~8 次,记录吸光度。以滴定剂消耗量为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制出光度滴定曲线,找出吸光度突变点作为滴定终点^[3]。

2 结果与讨论

2.1 滴定终点溶液波长的确定

判断滴定终点最佳吸收波长为光度滴定判断终点作了提前准备。根据资料查证,红褐色溶液在可见光区域内的最佳吸收波长约为 510 nm,为具体验证波长,调节可见分光光度计波长在 500~520 nm 范围内,测量滴定终点红褐色溶液在不同的波长下对应的吸光度,绘制出波长与吸光度的曲线,确定其最佳吸收波长。试验时取 10 mL 的重铬酸钾标准溶液于锥形瓶中,再取 30 mL 的浓硫酸,加 90 mL 蒸馏水,摇匀并待其冷却后,滴 3 滴亚铁灵指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,待溶液的颜色由黄色经蓝绿色,最终突变为红褐色,即为滴定终点。取适量的红褐色溶液于比色皿里,以蒸馏水为参比,调节吸光度波长在 450 nm 到 550 nm 范围内,每隔 10 nm 测量

1 次, 选出吸光度最大的波长。选定最大波长后, 再在此波长的前后 10 nm 处测量, 每次间隔 2 nm, 直到确定出最佳波长, 测量其吸光度, 绘制波长与吸光度的曲线, 确定其最佳吸收波长。

按照以上步骤, 选取两种试样 A1 和 A2, 分别进行两次测量, 将波长 λ 和对应的吸光度绘制成曲线, 如图 1 所示。可见, 每个试样在前后两次测量中, 均在波长 510 nm 处吸光度达到最大值, 故可认为滴定终点红褐色溶液最佳吸收可见光波长是 510 nm。

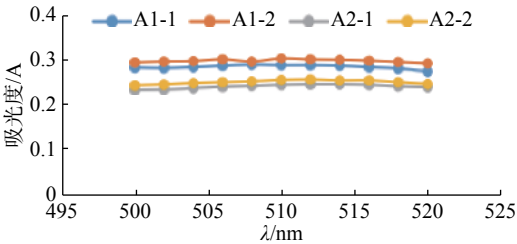


图 1 两种试样在滴定终点时的吸光度

Fig.1 Absorbance of the two samples at the titration endpoint

2.2 吸光度测量与滴定反应时间的关系

反应时间可能成为一定的干扰因素, 对此做出分析试验。分别对空白样和两种工业废水进行消解、滴定, 在滴定终点时, 用光度计在 510 nm 处测量试样的吸光度, 并纪录等待不同时间的吸光度, 得出吸光度与反应时间 t 的关系, 如图 2 所示。

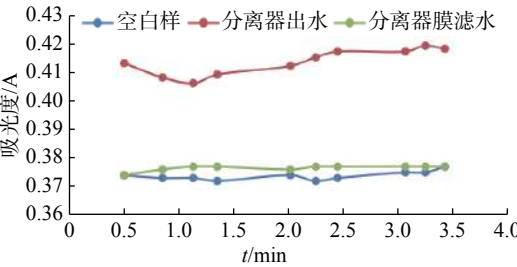


图 2 试样在滴定终点时反应时间与吸光度的关系

Fig.2 Relation between the absorbance and the reaction time at the titration endpoint of the samples

由图 2 可知, 在一定的反应时间范围内, 滴定溶液的吸光度无明显波动。因为 Fe^{2+} 和试亚铁灵指示剂生成邻二氮菲亚铁离子, 溶液颜色变成稳定的红褐色, 在一定时间内吸光度变化不明显。故可认为在短时间内, 滴定反应速度不影响光度滴定终点的确定。

2.3 光度滴定曲线判断滴定终点

标定后的硫酸亚铁铵标准溶液浓度为 0.098 mol/L, 将空白样和标样 (302 mg/L) 消解后进行滴定, 每滴加一定量的滴定剂后, 分别在 $\lambda=510\text{ nm}$ 处测量吸光度, 消耗的硫酸亚铁铵的体积 V 与对应的吸光度的变化曲线见图 3 和图 4。

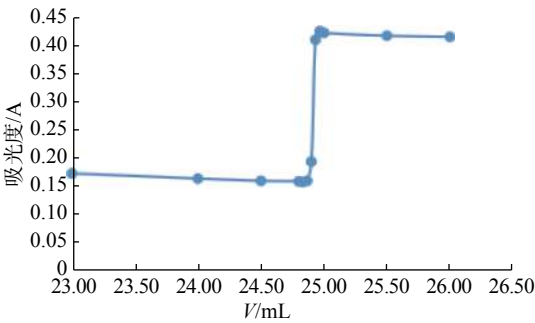


图 3 空白样消耗的硫酸亚铁铵体积与吸光度的关系 ($\lambda=510\text{ nm}$)
Fig.3 Relation between the absorbance and the consumed volume of $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ for the blank sample ($\lambda=510\text{ nm}$)

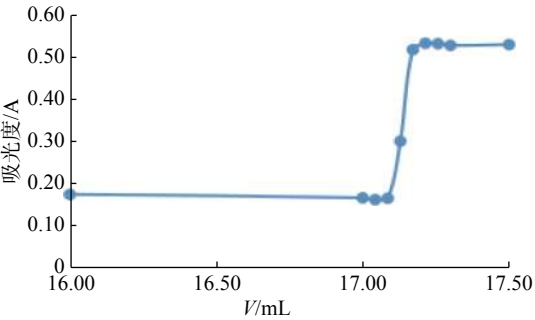


图 4 标样消耗的硫酸亚铁铵体积与吸光度的关系 ($\lambda=510\text{ nm}$)
Fig.4 Relation between the absorbance and the consumed volume of $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ for the standard sample ($\lambda=510\text{ nm}$)

由图 3 和图 4 可以看出, 在 $\lambda=510\text{ nm}$ 处测量空白样和 COD 标样到达滴定终点前后的吸光度, 与滴定剂体积绘制成滴定曲线, 吸光度在滴定终点处均呈现了明显突变, 并且可从滴定曲线上读出突变点(滴定终点), 这说明由光学角度判断滴定终点是可行的, 即采用光度滴定法判断滴定终点是可行的。

2.4 国标法与光度滴定法判断滴定终点的误差对比

表 1 (见下页) 给出了采用国标法和光度滴定法判断滴定终点时的试验结果。采用国标法到达滴定终点时, 空白样消耗硫酸亚铁铵的平均值为 24.90 mL; 采用光度滴定法到达滴定终点时, 空白

样消耗硫酸亚铁铵的平均值为 24.97 mL。其中，COD 浓度的计算式为

$$COD = \frac{C(V_1 - V_2) \times 8\,000}{V_0}$$

式中： C 为硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，mol/L； V_1 为空白样所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL； V_2 为试样所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL； V_0 为试样的体积，mL；8 000 为 $\frac{1}{4}O_2$ 的摩尔质量以 mg/L 为单位换算值。

滴定误差的计算式为

$$TE = \frac{\text{试样}COD - \text{标样}COD}{\text{标样}COD} \times 100\%$$

试验结果见表 1。COD 标样的扩展不确定度为 294~310 mg/L，两种滴定方式判断终点得出的 COD 均在此范围内；采用国标法和光度滴定法判断终点的滴定误差分别为 1.12% 和 0.84%，这表明两种方法差异不大，准确度均符合要求，且光度滴定法判断的终点误差更小一些。

表 1 国标法与光度滴定法判断滴定终点时 COD 的分析
Tab.1 Analysis of COD by the national standard and the spectrophotometric titration

试样	国标法		光度滴定法	
	V/mL	$COD/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	V/mL	$COD/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
样 1	17.00	310	17.13	307.13
样 2	17.10	306	17.26	302.04
样 3	17.20	302	17.20	304.39
样 4	17.15	304	17.26	302.04
样 5	17.10	306	17.13	307.13
样 6	17.20	302	17.13	307.13
样 7	17.15	304	17.26	302.04
样 8	17.10	306	17.20	304.39
样 9	17.10	306	17.26	302.04
样 10	17.00	310	17.13	307.13
均值	17.11	305	17.20	304.54

同时，给出了国标法和光度滴定法的线性回归结果，如图 5 和图 6 所示。

根据国标法与光度滴定法的线性回归分析可以得出，两者的线性方程分别为 $y = -40x + 990$ 和 $y = -39.154x + 977.83$ ，其方差 R 均为 1，可见两种方法得出的结果非常接近。

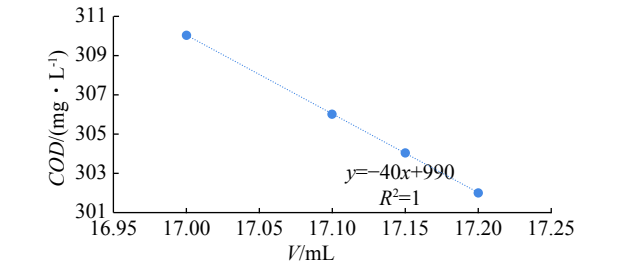


图 5 国标法对应的线性回归分析
Fig.5 Linear regression analysis by the national standard method

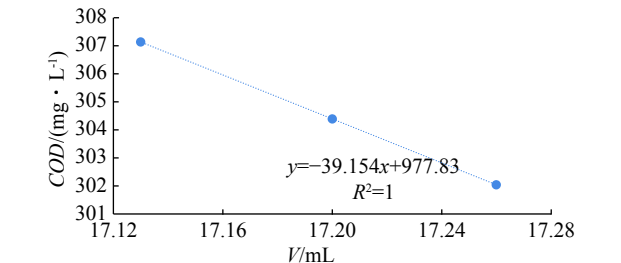


图 6 光度滴定法对应的线性回归分析
Fig.6 Linear regression analysis by the photometry method

2.5 环境水样的滴定终点判断

标定当日的硫酸亚铁铵浓度为 0.10 mol/L，空白样消耗的硫酸亚铁铵的平均值：国标法滴定终点为 25.05 mL；光度滴定法滴定终点为 25.07 mL。

分别用国标法和光度滴定法滴定同样的环境水样，国标法直接视觉判断读出滴定终点，光度滴定法根据消耗硫酸亚铁铵的体积与对应的吸光度作出曲线图，从每个滴定试样曲线上均可以明显地读出滴定终点。分别计算样品用国标法滴定与光度滴定法滴定得出的 COD 平均值和相对标准偏差，相对标准偏差计算 $CV = \frac{s}{\bar{x}}$ ，其中标准偏差

$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$ ，因平行试验表格过于繁琐，故此处只列出平行试验后结果的均值加以解释。详细见表 2。

通过对污水厂不同阶段的废水、生活污水和地表水的水样进行滴定，比较两种滴定方法判断滴定终点的相对标准偏差。根据《环境水质监测质量保证手册》^[9]，计算得出的相对标准偏差小于 1.20%，在允许的范围内，测定结果稳定可靠，表明试验的精密度符合要求，且光度滴定法和国标法滴定结果基本一致，证明光度滴定法的准确度符合要求。

表 2 两种方法滴定水样的数据分析

Tab.2 Data analysis of samples' titration by the two methods

试样	COD/(mg · L ⁻¹)		COD 均值/ (mg · L ⁻¹)	相对标准 偏差/%
	国标法	光度滴定法		
分离器出水	2 700	2 730	2 715.0	0.78
分离器膜滤水	2 750	2 765	2 757.5	0.38
净化水	2 370	2 400	2 385.0	0.89
净化水膜滤水	2 380	2 376	2 378.0	0.12
东吴尚塘桥河水	35	36	35.3	1.20
南翔地界处生活污水	143	145	143.9	0.88

3 结 论

本文针对现有国标法滴定方式存在的问题，提出了光度滴定法判断滴定终点，此方法以光学角度解决了视觉带来的误差，提高了方法的准确度和精密度，达到了仪器的全自动化，保护了实验人员远离危险试剂，真正实现了解放劳动力。

参考文献:

[1] 马保民, 邓保军, 李金玉, 等. 改进的重铬酸盐法测定高盐废水化学需氧量[J]. 环境与发展, 2016, 28(3):

78-81.
[2] GB 11914—1989, 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
[3] 方碧妮. COD 测定过程的分析进展与改进[J]. 当代化工研究, 2016(3): 76-77.
[4] JAADARZADEH N, GHANBARI F, AHMADI M. Efficient integrated processes for pulp and paper wastewater treatment and phytotoxicity reduction Permanganate, electro-Fenton and UV/peroxymonosulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 142-150.
[5] CHEEMA W A, KAARSHOLM K M S, ANDERSEN H R. Combined UV treatment and ozonation for the removal of by-product precursors in swimming pool water[J]. Water Research, 2017, 110: 141-149.
[6] 胡博, 叶峻宏, 贾衍琰, 等. 超声-分光光度法快速测定水样中的化学需氧量[J]. 应用化工, 2017, 46(1): 190-193.
[7] 刘炳丽. 重铬酸盐法测定地表水化学需氧量消解时间的研究[J]. 绿色科技, 2017, 12(2): 24-25.
[8] 马保民, 邓保军, 李金玉等. 改进的重铬酸盐法测定高盐废水化学需氧量[J]. 环境与发展, 2016, 6(3): 78-81.
[9] 吴鹏鸣, 刘培哲, 章亚麟, 等. 环境水质监测质量保证手册 (第二版. 增补版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

(编辑: 董 伟)